Ueber

Diamidohydrochinonäther

und

Dioxychinonäther.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

Ferdinand Rechberg
aus Hersfeld.

Marburg.
Universitäts-Buchdruckerei von Joh. Aug. Koch.
1890.

Ueber
Diamidohydrochinonäther
und
Dioxychinonäther.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

Ferdinand Rechberg
aus Hersfeld.

Marburg.
Universitäts-Buchdruckerei von Joh. Aug. Koch.
1890.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0143

Die vorliegende Arbeit wurde während der Zeit vom Wintersemester 1889 bis Wintersemester 1890 im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Dieselbe wurde auch in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft Jahrgang XXIII Heft 8 veröffentlicht.

Auch an dieser Stelle sei es mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Piccard für das rege Interesse, welches er an der Arbeit zeigte, sowie Herrn Professor Nietzki für seinen bewährten Rath, den er mir während meiner Studien stets zu Teil werden liess, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Ueber Nitroderivate des Hydrochinons war bis zu den Untersuchungen von Nietzki so gut wie nichts bekannt.

Es hatte dieses wohl hauptsächlich in der schwierigen Beschaffung des Ausgangsmaterials seinen Grund, da man lediglich auf die Chinasäure für die Darstellung des Chinons und auf das Arbutin für die des Hydrochinons angewiesen war.

Den ersten hierher gehörigen Körper erhielt vor ungefähr 30 Jahren Strecker[1]) durch Nitrieren des Arbutins und nachheriges Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure.

Spätere Untersuchungen von Nietzki[2]), welche derselbe im Anschluss an seine vor etwa 13 Jahren gefundene Darstellungsmethode des Chinons und Hydrochinons aus dem Anilin unternahm, zeigten, dass hier ein Dinitrohydrochinon vorlag. Er erhielt denselben Körper, welchen Strecker aus dem Arbutin bekommen hatte, durch Verseifen des Dinitrodiacetylhydrochinons mit Kalilauge oder konzentrierter Schwefelsäure[3]). Nietzki und Preusser[4]) stellten dann später aus dem Dinitrohydrochinon ein Diacetyldiamidochinon dar, welches sich mit einem von Bamberger[5]) beschriebenen als identisch erwies. Da in letzterem vermöge seiner Bildungsweise aus der Pikrin-

1) Annalen 118. 293.
2) Annalen 215. 125.
3) Annalen 215. 143.
4) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft XIX. 2247.
5) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft XVI. 2400.

säure die beiden Amidogruppen zu einander in Metastellung stehen, so folgt auch dasselbe für das Dinitrohydrochinon, und es war hiermit die Constitution desselben erwiesen.

Die beiden Isomeren desselben sind zur Zeit noch unbekannt; es hat zwar nicht an Versuchen gefehlt, in den nitrierten Äthern des Hydrochinons die Alkyle abzuspalten, jedoch hatten die in dieser Richtung unternommenen Untersuchungen keinen Erfolg.

Schon früher hatte Nietzki gelegentlich seiner Untersuchungen über Chinone auch den Diaethyläther des Hydrochinons in den Kreis seiner Betrachtungen gezogen und verschiedene Nitroderivate desselben dargestellt. Zur selben Zeit ungefähr beschäftigte sich Habermann mit dem Dimethylhydrochinon; seine Resultate werden weiter unten besprochen werden.

Durch Anwendung von Salpetersäure verschiedener Konzentration erhielt Nietzki leicht Mono-Di- und Trinitrokörper des Diaethylhydrochinons. Mono- und Trinitrodiaethylhydrochinon können nur in einer Form existieren, während für Dinitrodiaethylhydrochinon drei Isomere möglich sind. Und in der That zeigte auch schon Nietzki[1]) in seiner oben erwähnten Arbeit, dass das entstandene Dinitroproduct kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von zwei Isomeren ist. Durch partielle Krystallisation aus Alkohol erhielt derselbe zwei Körper, welche in ihrem physikalischen Verhalten sehr ähnlich waren. Der leichter lösliche, als α bezeichnete, welcher sich in grösserer Menge gebildet hatte, zeigte den Schmelzpunct 130°, der andere β den von 176°. Durch Reduction der α-Verbindung und Behandlung mit salpetriger Säure erhielt Nietzki einen farblosen, sehr beständigen Körper, dessen Analyse die Formel $C_{10}H_{13}N_3O_2$ ergab. Es war also ein drittes Stickstoffatom in das Molekül eingetreten, eine Reaction, die für Orthodiamine characteristisch ist.

---

1) Annalen 215. 150.

Während so das α-Dinitrodiaethylhydrochinon als eine Orthoverbindung erkannt war, blieb die Konstitution der isomeren β-Verbindung bis jetzt noch fraglich.

Um nun die Stellung der beiden Nitrogruppen nachzuweisen, versuchte ich zuerst, von dem oben erwähnten Metadinitrohydrochinon aus durch Aethylieren zu einem Dinitrodiaethylhydrochinon zu gelangen. Leider hatten die in dieser Richtung angestellten Versuche keinen Erfolg, was wohl in der geringen Beständigkeit des Dinitrohydrochinons den Alkalien gegenüber seinen Grund haben dürfte.

Wenn es mir auch auf diesem Wege nicht möglich war, einen Einblick in die Constitution des β-Dinitrokörpers zu bekommen, so gelangte ich doch auf eine andere Art zu dem Resultat, dass in demselben die Nitrogruppen zu einander die Parastellung einnehmen. Der Nachweis dieses, sowie die Lösung einiger damit im Zusammenhang stehender Fragen bilden den wesentlichen Inhalt der folgenden Arbeit. Zugleich wurde auch noch der Orthodinitrokörper durch Darstellung einiger Derivate näher characterisiert.

Der Dimethyläther des Hydrochinons wurde später einer ähnlichen Betrachtung unterzogen, da es aber von vornherein nicht in meiner Absicht lag, diesen mit derselben Ausführlichkeit zu untersuchen, so ist derselbe in der vorliegenden Arbeit auch nur kurz abgehandelt.

Die von mir benutzten Dinitrokörper des Diaethylhydrochinons stellte ich mir nach der von Nietzki[1]) gegebenen Vorschrift her. Diaethylhydrochinon wurde in der fünffachen Menge Eisessig suspendiert, und die Masse allmälig in das gleiche Volumen rauchender Salpetersäure von 1,48 spec. Gew. eingetragen. Das entstandene Nitroproduct wurde dann mit Wasser ausgefällt und der fractionierten Trennung mit Essigäther unterzogen. Es gelang auf diese Art leicht, reinen Paradinitrokörper zu erhalten, während das Orthoderivat

1) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft XI. 1448. XII. 41.

meist noch durch etwas Paraverbindung verunreinigt war, was aber für die spätere Verwendung von keinem Nachtheil ist.

Die Reduction der beiden Nitrokörper erfolgt am besten mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von viel Alkohol. Es wurde zu dem Zweck in folgender Weise verfahren. Zinnchlorür wurde in einer grösseren Menge concentrierter Salzsäure gelöst, etwa das halbe Volumen Alkohol zugegeben und beinahe zum Sieden des letzteren erwärmt; man fügt dann noch einige Stücke Zinn zu und trägt den Nitrokörper in kleinen Portionen unter stetem Umrühren ein. Die Reduction verläuft alsdann ganz glatt; ist alles eingetragen, so giesst man die Flüssigkeit vom ungelösten Zinn ab und fällt aus derselben durch Einleiten von Salzsäuregas unter guter Kühlung das Zinndoppelsalz des Diamins aus; dasselbe wird in der üblichen Weise mittelst Schwefelwasserstoff entzinnt und aus der alsdann vom Schwefelzinn abfiltrierten und stark eingeengten Lösung mit konzentrierter Salzsäure das Chlorhydrat des Diamins ausgefällt.

Das salzsaure Salz des Orthodiamins krystallisiert in weissen langen, das der entsprechenden Paraverbindung in kürzeren Nadeln.

Dieselben sind an der Luft relativ beständig und färben sich erst nach längerer Zeit dunkel.

Die Analyse derselben ergab folgende Zahlen:

1. ortho: 0.1937 gr. Substanz gaben bei 739 mm Barometerstand und 25° C 17.8 ccm Stickstoff;
2. para: 0,1469 gr Substanz gaben bei 734 mm Barometerstand und 18° C 14,0 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:	
		ortho:	para:
N =	10,41 %	10,28 %	10.84 %.

Die freien Basen, aus der concentrierten Lösung ihrer salzsauren Salze durch Ammoniak abgeschieden, krystallisieren in Blättchen und sind sehr unbeständiger Natur; schon in

der Lösung, noch schneller beim Abfiltrieren färben sie sich unter Zersetzung schwarz und konnten aus diesem Grunde nicht analysiert werden.

Von Salzen ist das schwefelsaure Salz der Paraverbindung in Alkohol schwer löslich; es kann dieses Verhalten vorteilhaft zur Trennung der Para- und Orthoverbindung benutzt werden.

Aus den salzsauren Salzen werden durch Pikrinsäure die Pikrate in Gestalt schwer löslicher gelber Niederschläge gefällt, die sich beim Trocknen unter Dunkelfärbung zersetzen.

Die Paraverbindung liefert leicht durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron ein Diacetylderivat, welches aus Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen krystallisiert, die den Schmelzpunkt 254° zeigen.

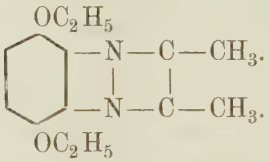
0,1331 gr Substanz gaben bei 739 mm Barometerstand und 23° C 12,5 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N =	10,00 %	10,57 %.

Ich möchte noch bemerken, dass es mir nicht gelang, aus der Orthoverbindung durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid eine Anhydrobase darzustellen; ebenso konnte aus derselben kein characteristisches Oxydationsproduct erhalten werden; mit Eisenchlorid entstand nur eine dunkelgrüne Färbung. Durch Einwirkung verschiedener Orthodiketone auf das Orthodiamin wurden einige Chinoxaline und Azine dargestellt, von denen drei auf den nächstfolgenden Seiten näher beschrieben sind.

Diamidodiaethylhydrochinon und Diacetyl.

Diaethoxyldimethylchinoxalin.



Das von v. Pechmann[1]) beschriebene Diacetyl

zeigt in besonderem Maasse die allen Orthodiketonen zukommende Fähigkeit, sich mit Orthodiaminen unter Austritt von zwei Molekülen Wasser und Bildung von Chinoxalinen zu vereinigen.

Auch auf das Diamidodiaethylhydrochinon wirkt es sehr leicht ein. Das salzsaure Salz desselben wurde zu dem Zwecke in der etwa 20fachen Menge Wasser gelöst und allmälig soviel einer Lösung von Diacetyl zugegeben, bis die Flüssigkeit stark danach riecht. Schon in der Kälte wirkten beide Componenten auf einander ein; die Reaction wurde durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad beendigt, worauf die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Brei von gelben Nadeln erstarrte. Dieselben wurden abfiltriert und

1) Berichte der Deutschen Chemischeu Gesellschaft XX. 3162 und XXI. 1411.

durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt. Man erhält so das Chinoxalin in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 127°. Dasselbe ist leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem; auch von Alkohol, Eisessig etc. wird es leicht aufgenommen.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich dasselbe mit blauer Farbe, die bei Zusatz von Wasser in rot umschlägt; bei weiterem Verdünnen scheidet es sich wieder unverändert ab. Es hat dieses Verhalten, welches alle Azine zeigen, in der Bildung verschiedensäuriger Salze seinen Grund.

Beim Erhitzen sublimiert es bei relativ niedriger Temperatur unter teilweiser Zersetzung.

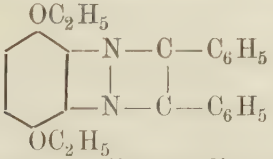
Die Analysen bestätigen die oben angegebene Formel $C_{14}H_{18}N_2O_2$.

1. 0.1207 gr Substanz gaben 0.3008 gr Kohlensäure und 0,0842 gr Wasser.
2. 0.1400 gr Substanz gaben bei 741 mm Barometerhöhe und 22° C 14,5 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C =	68,29 %	67,97 %	
H =	7,32 %	7,75 %	
N =	11,38 %		11,74 %

Diamidodiaethylhydrochinon und Benzil.

Diaethoxyldiphenylchinoxalin.



Benzil, dem als Orthodiketon die Formel $C_6H_5.CO$ / $C_6H_5.CO$ zukommt, reagiert, wie zu erwarten, ebenfalls leicht auf das Diamidodiaethylhydrochinon.

Zur Darstellung des Chinoxalins wurde in folgender Weise verfahren.

Eine mit der berechneten Menge essigsauren Natrons versetzte alkoholische Lösung des salzsauren Diamins wurde auf dem Wasserbad erwärmt und die berechnete Menge Benzil, ebenfalls in Alkohol gelöst, zugegeben. Schon nach kurzem Erwärmen ist die Reaction beendigt und beim Erkalten scheidet sich aus der dunklen Flüssigkeit das gebildete Condensationsproduct quantitativ aus.

Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte sich dasselbe schon analysenrein. Es bildet dann hellgelbe, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 163°, die sich leicht in Alkohol und Eisessig lösen; in Wasser ist dasselbe unlöslich.

Schwefelsäure löst dasselbe mit brauner Farbe.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

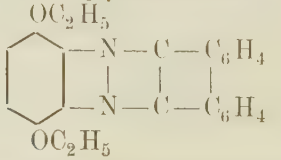
1. 0,1344 gr Substanz gaben 0.3836 gr Kohlensäure und 0.0850 gr Wasser.
2. 0.2185 gr Substanz gaben bei 734 mm Barometerstand und 20° C 15.5 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden	
		I.	II.
C =	77,84 %	77.84 %	
H =	5.95 %	7.03 %	
N =	7.57 %		8,02 %

Beim Erhitzen ist dasselbe ebenfalls leicht sublimirbar.

Diamidodiaethylhydrochinon und Phenanthrenchinon.

Diaethoxylphenanthrazin.



Zur Darstellung dieses Körpers wurde zu einer kochenden Lösung des salzsauren Diamins in Eisessig unter Zusatz

von essigsaurem Natron die berechnete Menge Phenanthrenchinon, ebenfalls in viel Eisessig gelöst, zugesetzt.

Es schieden sich sofort grüne Nadeln des entstandenen Körpers aus, die abfiltrirt und zur Entfernung mit ausgefallenen Phenanthrenchinons mehrmals mit wenig Eisessig ausgekocht wurden. Zum Schlusse wurden dieselben zweimal aus viel Eisessig umkrystallisiert.

Die Analyse ergab, dass hier ein Körper obiger Formel vorliegt.

1. 0.1187 gr Substanz gaben 0.3386 gr Kohlensäure und 0.0636 gr Wasser.
2. 0.1387 gr Substanz gaben bei 740 mm Druck und 25° C 9.8 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C=	78,26 %	77.80 %	
H=	5.44 %	5.95 %	
N=	7.61 %		7.87 %

Das Azin krystallisiert aus Eisessig, in welchem es auch in der Wärme noch ziemlich schwer löslich ist, in grünen Nadeln vom Schmelzpunkt 260°, die sich beim Trocknen gelblich färben. Die Krystalle schliessen hartnäckig etwas Essigsäure ein und mussten deshalb für die Analyse längere Zeit bei 130° getrocknet werden. In Alkohol ist dasselbe fast unlöslich; von Schwefelsäure wird es mit roter Farbe aufgenommen.

Es wurden noch einige andere Azine durch Einwirkung von Krokonsäure, Glyoxal, Dioxyweinsäure etc. dargestellt; dieselben bieten jedoch wenig Interesse, da sie meist unscheinbarer Natur sind und sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur schwer lösen; sie wurden deshalb nicht näher untersucht.

Ebenso konnte ein durch Phosgen in wässriger Lösung entstehender Harnstoff seiner Unlöslichkeit wegen nicht gereinigt und analysiert werden. Derselbe scheidet sich als amorpher weisser Niederschlag ab, wenn man in die wässrige Lösung des salzsauren Orthodiamins einen langsamen Strom Phosgengas einleitet.

Diaethyldioxychinon.

Versetzt man eine ziemlich verdünnte Lösung des salzsauren Diamins, welches durch Reduction des β-Dinitrokörpers entsteht, mit Eisenchlorid und erwärmt gelinde auf dem Wasserbad, so färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend dunkel, welche Farbe nach kurzem Erwärmen in hellgelb übergeht, zugleich scheidet sich ein Teil des neu entstandenen Oxydationsproducts in gelben Blättchen aus. Man erwärmt dann noch einige Zeit um die Oxydation zu Ende zu führen und filtriert den Niederschlag nach dem Erkalten ab. Man krystallisiert dann denselben mehrmals aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle um.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab die Abwesenheit von Stickstoff und wurden bei der Elementaranalyse folgende Zahlen erhalten, die genügend scharf auf die Bruttoformel $C_{10}H_{12}O_4$ stimmen:

1. 0,1371 gr Substanz gaben 0,3095 gr Kohlensäure und 0.0860 gr Wasser.
2. 0.1451 gr Substanz gaben 0.3239 gr Kohlensäure und 0.0792 gr Wasser.

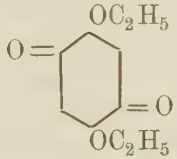
	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C =	61.22 %	61.57 %	60.88 %
H =	6.12 %	6.97 %	6.06 %

Analyse 1 wurde mit Bleichromat im geschlossenen Rohr, Analyse 2 mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom ausgeführt.

Es war also der gesammte Stickstoff des Diamidodiaethylhydrochinons bei der Oxydation als Ammoniak abgespalten, (dasselbe liess sich auch beim Versetzen der Mutter-

lauge mit Kali durch den Geruch nachweisen) und durch Sauerstoff ersetzt worden.

Für das β-Diamidodiaethylhydrochinon folgt aus der weiteren Untersuchung des Diaethyldioxychinons, dass in ihm sowie in dem zugehörigen Nitrokörper die beiden stickstoffhaltigen Gruppen in Parastellung stehen. Es folgt auch weiter hieraus die Konstitution des Diaethyldioxychinons.



Das Diaethyldioxychinon ist leist löslich in heissem Wasser und wird daraus am besten umkrystallisiert; auch in Alkohol, Eisessig und Essigäther löst sich dasselbe leicht auf. Man erhält es aus ersterem Lösungsmittel in Gestalt gelber Blättchen, die bei 183° schmelzen.

Mit Wasserdämpfen ist dasselbe flüchtig; beim Erhitzen sublimirt dasselbe leicht in schönen Krystallen, wobei sich ein Teil der Substanz unter Verbreitung eines eigentümlichen, vanilleähnlichen Geruches zersetzt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Diaethyldioxychinon mit roter Farbe und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

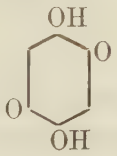
Trotz mehrfacher Versuche waren die Ausbeuten an Diaethyldioxychinon im allgemeinen nur wenig befriedigend. Auch andere Oxydationsmittel, wie Weldonschlamm, Kaliumbichromat etc. sind anwendbar, jedoch hat sich Eisenchlorid als das vorteilhafteste erwiesen.

Abspaltung der Aethylgruppen.

Bemerkenswert ist die Leichtigkeit, mit welcher das Diaethyldioxychinon die Aethylgruppen abspaltet, während doch dieselben in den meisten Derivaten des Hydrochinons sehr fest gebunden sind.

Es wurde zu dem Zwecke Diaethyldioxychinon in mässig verdünnte Kalilauge eingetragen und kurze Zeit gelinde auf dem Wasserbad erwärmt. Dasselbe geht zunächst mit roter Farbe in Lösung und es scheidet sich bald das Kaliumsalz des entstandenen Dioxychinons aus. Durch Eingiessen in warme verdünnte Salzsäure erhält man alsdann das freie Dioxychinon, welches während des Erkaltens in schönen gelben Blättchen vollständig auskrystallisiert. Dasselbe erwies sich in allen seinen Reactionen mit dem von Nietzki und Schmidt [1]) aus dem Diimidoresorcin dargestellten als identisch. Aus Essigäther krystallisiert es in den characteristischen an den Rändern gezackten Nadeln. Beim Erhitzen sublimiert es ohne vorher zu schmelzen.

Man hat für dasselbe gemäss seiner Bildungsweisse folgende Konstitution anzunehmen:



Reduction des Diaethyldioxychinons.

Diaethyltetraoxybenzol.

Schweflige Säure wirkt auf das Diaethyldioxychinon nicht ein, durch Zinnchlorür und Salzsäure wird es beim Erwärmen leicht reduziert. Beim Erkalten scheidet sich das Reductionsproduct aus der sauren Lösung in farblosen Tafeln aus. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol und Eisessig. In Wasser, welches mit wenig Salzsäure versetzt ist, lösen sich dieselben beim Erwärmen ebenfalls leicht auf und wurden auf diese Art umkrystallisiert. Auch in Alkalien ist dasselbe der beiden freien Hydroxylwasserstoffe wegen leicht löslich.

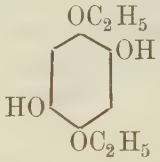
1) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft XXI. Heft 13.

Der Schmelzpunkt liegt bei 138°. Die Substanz wurde bei 100° getrocknet und gab bei der Analyse folgende Zahlen.

1. 0.1249 gr Substanz gaben 0.2752 gr Kohlensäure und 0.0858 gr Wasser.
2. 0.1325 gr Substanz gaben 0.2932 gr Kohlensäure und 0.0899 gr Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C=	60.60 %	60.09 %	60.36 %
H=	7.07 %	7.63 %	7.54 %

Es lag also ein Diaethyltetraoxybenzol vor. Die Konstitution ergiebt sich aus der des Diaethyldioxychinons.



Im trocknen Zustande ist das Diaethyltetraoxybenzol sehr beständig; in Lösung oxydiert es sich allmälig an der Luft zu dem entsprechenden Chinon. Auch Oxydationsmittel bewirken sofortige Abscheidung von Diaethyldioxychinon.

Diacetyldiaethyltetraoxybenzol.

Da das Diaethyltetraoxybenzol zwei freie Hydroxylwasserstoffe enthält, so müssen sich dieselben durch Säureradikale oder Alkyle ersetzen lassen.

Zur Darstellung eines Diacetylderivates wurde Diaethyltetraoxybenzol mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem essigsaurem Natron kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser fällt dann das Acetylderivat aus. Dasselbe lässt sich leicht durch Umkrystallisieren aus Alkohol reinigen.

Man erhält es so in Gestalt weisser Blättchen, die bei 148° schmelzen. Kalilauge verseift dasselbe unter Rückbildung von Diaethyltetraoxybenzol.

Die Analysen ergaben, dass ein Diacetylderivat des Diaethyltetraoxybenzols vorlag. $C_6H_2(OC_2H_5)_2(OCH_3.CO)_2$.

1. 0.1194 gr Substanz gaben 0.2600 gr Kohlensäure und 0.0793 gr Wasser.
2. 0.1583 gr Substanz gaben 0.3448 gr Kohlensäure und 0.1009 gr Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C=	59,57 %	59,39 %	59,41 %
H=	6.38 %	7.38 %	7.08 %

Da die Analysen genügend scharf auf ein Diacetylderivat stimmten, so wurde eine Bestimmung der Acetylgruppen als solcher nicht ausgeführt.

Tetraäthyltetraoxybenzol.

Um in dem Diaethyltetraoxybenzol die beiden noch freien Hydroxylwasserstoffe durch Aethyl zu ersetzen und so zum Tetraaethyltetraoxybenzol zu gelangen, wurde in folgender Weise verfahren:

Diaethyltetraoxybenzol wurde mit der berechneten Menge Natriumalkoholat, Bromaethyl und dem mehrfachen Volumen Alkohol längere Zeit im geschlossenen Rohr auf 100° erwärmt. Beim Eingiessen des Rohrinhaltes in Wasser scheidet sich der Tetraaethyläther, da derselbe sehr schwer löslich ist, vollständig ab, während die entstandenen Salze in Lösung gehen.

Derselbe wurde abfiltriert und, um unangegriffenes Diaethyltetraoxybenzol zu entfernen, mit Ammoniak gewaschen und alsdann aus heissem Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 143°.

Das Tetraaethyltetraoxybenzol ist das vollständige Analogon des Diaethyltetraoxybenzols. Es besitzt denselben anisartigen Geruch wie jenes, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und stimmt auch in seinem sonstigen Verhalten viel mit demselben überein. Mit Salpetersäure liefert es einen Nitrokörper, der jedoch wegen Mangel an Material nicht näher untersucht wurde. Man könnte vielleicht mit Hülfe desselben zu den Aethern des Hexaoxybenzols gelangen.

Die Analyse bestätigte die angenommene Formel $C_6H_2(OC_2H_5)_4$.

0.0816 gr Substanz gaben 0.1968 gr Kohlensäure und 0.0686 gr Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
C=	66,14 %	65.78 %
H=	8,66 %	9,34 %.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Diaethyldioxychinon.

Diaethyldioxychinondioxim.

Hydroxylamin wirkt in der Kälte nur sehr langsam auf das Diaethyldioxychinon ein. Suspendiert man dasselbe in einer kalten Auflösung von salzsaurem Hydroxylamin in Wasser, so bemerkt man nach einiger Zeit ein Zerfallen der Krystalle zu einem gelben Pulver. Es konnte jedoch ein einheitliches Product auf diesem Wege nicht erhalten werden.

Besser gelangt man zum Ziel, wenn man die beiden Componenten bei einer Temperatur von etwa 70—80° auf einander reagieren lässt. Es wurde zu dem Zwecke das Diaethyldioxychinon in der 10—20fachen Menge kochenden Wassers gelöst und dann eine konzentrierte Auflösung von salzsaurem Hydroxylamin im Ueberschuss zugesetzt. Die klare Flüssigkeit trübt sich allmälig und man führt dann durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbad die Reaction zu Ende; man erhält so beim Erkalten das Oxim in fast quantitativer Ausbeute. Je nach dem Grade der Reinheit bildet es ein mehr oder weniger hellgelbes Pulver, welches sich unter dem Mikroscop als aus feinen Nadeln bestehend erkennen liess. Da es sich in allen indifferenten Lösungsmitteln als unlöslich erwiess, so wurde zur Darstellung der Analysensubstanz mehrfach umkrystallisiertes ganz reines Diaethyldioxychinon angewandt.

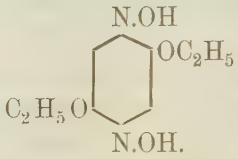
Die gefundenen analytischen Zahlen ergaben, dass hier ein Dioxim vorlag.

1. 0,1342 gr Substanz gaben 0.2606 gr Kohlensäure und 0.0786 gr Wasser.

2. 0.0929 gr Substanz gaben bei 17° C und 742 mm Barometerstand 10.0 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C=	53,10 %	52.96 %	
H=	6.20 %	6.51 %	
N=	12.39 %		12.43 %

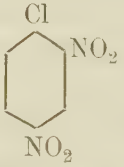
Es kommt demselben seiner Bildungsweise nach folgende Constitution zu:



Das Diaethyldioxychinondioxim ist erst über 300° schmelzbar, wobei es sich unter Dunkelfärbung zersetzt. Durch Zinn und Salzsäure wird es sehr leicht reduziert; aus der mit konzentrierter Salzsäure versetzten Lösung schieden sich Krystalle ab, die sich in ihrem ganzen Verhalten als das Zinndoppelsalz des Paradiamidodiaethylhydrochinons erkennen liessen; dieselben liessen sich auch durch Oxydationsmittel in Diaethyldioxychinon überführen. Versuche, durch Anwendung einer entsprechenden Menge Hydroxylamin zu einem Monoxim zu gelangen, schlugen fehl.

Paradiamidodiaethylhydrochinon und Dinitrochlorbenzol.

In dem α-Dinitrochlorbenzol, welchem folgende Constitution zukommt,



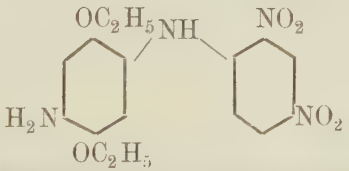
ist das Chlor unter dem Einfluss der beiden in Ortho- und Parastellung zu demselben befindlichen Nitrogruppen sehr

beweglich, so dass dasselbe leicht gegen Hydroxyl, Ammoniak und dergleichen ersetzt werden kann.

Auch auf das Paradiamidodiaethylhydrochinon wirkt es sehr leicht ein. Letzteres wurde unter Zusatz von essigsaurem Natron in der mehrfachen Menge Alkohol gelöst und zu der kochenden Lösung die berechnete Menge Dinitrochlorbenzol, ebenfalls in Alkohol gelöst, zugegeben. Aus der braungefärbten Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten schön rote Nadeln aus, welche abfiltriert und gut mit Alkohol dann mit Wasser gewaschen wurden.

Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man den Körper in roten verfilzten Nadeln, die einen blauen Oberflächenschimmer zeigen und bei 191° schmelzen.

Die Analysen bestätigten die angenommene Formel, nach welcher derselbe ein Diaethoxylamidodinitrodiphenylamin ist



1. 0.1479 gr Substanz gaben 0.2874 gr Kohlensäure und 0.0730 gr Wasser.
2. 0.1202 gr Substanz gaben bei 738 mm Druck und 21° 16.5 ccm Stickstoff.
3. 0.1142 gr Substanz gaben bei 738 mm Druck und 17° 15.4 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C =	53,03 %	53,00 %		
H =	4.97 %	5.48 %		
N =	15,47 %		15,51 %	15,48 %

Mit Mineralsäuren bildet derselbe meist schön krystallisierende Salze. Mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetylderivat vom Schmelzpunkt 203°.

Dimethylhydrochinon.

Im Anschluss an die obigen Derivate des Diaethylhydrochinons wurden auch noch einige analoge Verbindungen des Dimethylhydrochinons einer näheren Betrachtung unterzogen. Den Dimethyläther des Hydrochinons stellte zuerst Strecker, später Mühlhäuser[1]) dar; die Nitroderivate desselben wurden dann von Habermann[2]) näher untersucht. Er erhielt den Mononitrokörper durch Suspension des Dimethylhydrochinons in Wasser und Zusatz von Salpetersäure. Bessere fast quantitative Ausbeuten erzielt man, wenn man analog der Darstellung des Mononitrodiaethylhydrochinons verfährt, indem man zu der Lösung des Dimethylhydrochinons in der 5fachen Menge Eisessig allmälig dasselbe Volumen Salpetersäure von 1.30 spec. Gew. hinzufügt.

Durch Nitriren des Dimethylhydrochinons mit rauchender Salpetersäure stellte auch noch Habermann ein Dinitrodimethylhydrochinon dar, welches analysiert wurde und den Schmelzpunkt 169—170° zeigte. Die Untersuchung ergab nun, dass diese von Habermann für einheitlich gehaltene Substanz ebenfalls aus einem Gemenge zweier Isomeren besteht.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Essigäther wurden in derselben Weise, wie dieses Nietzki für das Dinitrodiaethylhydrochinon zeigte, zwei Nitrokörper erhalten, von denen der leichter lösliche, welcher sich als Orthoverbindung erwies, den Schmelzpunkt 177°, der andere Paradinitrodimethylhydrochinon den von 202° zeigte. Es gelingt hier jedoch, wenn die Nitrierung in der Kälte vollzogen wird,

1) Annalen 207. 252.

2) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 11. 1037.

den zweiten Körper in bei weitem vorwiegender Menge zu erhalten. Beide krystallisieren in gelben Nadeln und sind in ihrem physikalischen Verhalten einander sehr ähnlich.

Die Reduction beider Nitrokörper erfolgt, entgegen den Angaben von Habermann und Karioff[1]), welche ein achttägiges Digeriren mit Zinn und Salzsäure vorschreiben, sehr glatt, indem man dieselben in ein erwärmtes Gemisch von Zinnchlorür und Salzsäure unter Zusatz von wenig Alkohol einträgt und sonst in analoger Weise wie bei der Reduction der entsprechenden Aethylderivate verfährt. Salzsäure fällt dann die Zinndoppelsalze der Diamine aus, die mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurden. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte Lösung wurde stark eingeengt und unter Kühlung Salzsäuregas eingeleitet, wobei sich die Chlorhydrate der Diamine in Gestalt weisser Nadeln abschieden.

Das so dargestellte salzsaure Orthodiamidodimethylhydrochinon geht mit den verschiedensten α-Diketonen leicht Chinoxalin- und Azincondensationen ein, wodurch seine Constitution bewiesen ist.

Die Paraverbindung lässt sich durch Eisenchlorid ziemlich glatt zu dem Dimethyldioxychinon oxydieren, welches, da es in Wasser unlöslich ist, vollständig in Gestalt von mikroscopischen gelben Blättchen ausfällt. Es ist fast unlöslich in Alkohol und Eisessig und wird nur von Essigäther etwas leichter aufgenommen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen, welche scharf auf die Formel des Dimethyldioxychinons $C_6H_2O_2(OCH_3)_2$ stimmen.

0.1216 gr Substanz gaben 0.2550 gr Kohlensäure und 0.0537 gr Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
C=	57,14 %	57,20 %
H=	4,76 %	4,91 %.

1) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 13. 1676.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wurde aus demselben noch das entsprechende Dimethyltetraoxybenzol dargestellt, welches in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 166° krystallisiert.

Die Formel $C_6H_2(OH)_2(OCH_3)_2$ wurde durch eine Elementaranalyse bestätigt.

0.1063 gr Substanz gaben 0.2196 gr Kohlensäure und 0.0615 gr Wasser.

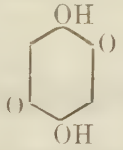
	Berechnet:	Gefunden:
C =	56,47 %	56,34 %
H =	5,88 %	6.42 %.

Zum Schlusse wurde noch das zuletzt beschriebene Dimethyldioxychinon mit einem auf anderem Wege dargestellten verglichen. Nietzki hatte durch Behandlung des Dioxychinonsilbers mit Jodmethyl den Dimethyläther desselben auf folgende Art dargestellt.

Dioxychinonsilber wurde mit Jodmethyl und einer grösseren Menge Methylalkohol, um die allzu heftige Reaction zu mässigen, längere Zeit im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, bis sich alles Dioxychinonsilber unter Bildung von Jodsilber zersetzt hatte. Der Rückstand, der beim Verdampfen zur Trockene blieb, wurde zur Entfernung etwaigen Monomethyläthers mit Ammoniak ausgezogen, und so das Dimethyldioxychinon in mikroscopisch kleinen Blättchen erhalten.

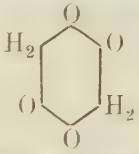
Ein Vergleich des auf diesem Wege dargestellten Dimethyldioxychinons mit dem meinigen ergab nun die völlige Identität beider. Sowohl in Bezug auf Löslichkeit, Krystallform, Verhalten gegen Schwefelsäure, beim Erwärmen, wobei sich beide bei 220° zersetzten, liessen sich keine Unterschiede erkennen. Dasselbe wurde noch durch einen Vergleich der beiden entsprechenden Dimethyltetraoxybenzole bestätigt. Beide zeigten denselben Schmelzpunkt 166° und stimmten auch in ihrem sonstigen Verhalten überein.

Es ist diese Thatsache von theoretischem Interesse, als hiermit die Constitution des Dioxychinons vollständig bewiesen ist. Dasselbe muss zwei Hydroxylgruppen enthalten und zwar müssen sich dieselben in Parastellung zu einander befinden.

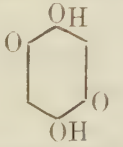


Neuerdings hat Goldschmidt [1]) das Verhalten des Phenylisocyanats gegen Dioxychinon untersucht und kein Einwirkungsprodukt erhalten können, welches Verhalten gegen das Vorhandensein von Hydroxylwasserstoffen sprechen würde.

Man könnte auch im Einklang mit dieser Thatsache dem Dioxychinon folgende Constitution zuschreiben, nach welcher es ein Dichinoyldihydrür wäre



Ein Körper dieser Constitution könnte wohl Salze und Aether bilden, da nach Analogie des Acetessigäthers die beiden Carbonylgruppen dem damit verbundenen Wasserstoff sauren Charakter erteilen müssten; die so dargestellten Aether müssten jedoch alsdann von den auf dem oben mitgeteilten Wege erhaltenen verschieden sein, was eben nicht der Fall ist. Es ist also die zuerst von Nietzki und Schmidt [2]) aufgestellte Formel



die einzige, welche sich mit den bis jetzt bekannten Thatsachen vereinigen lässt.

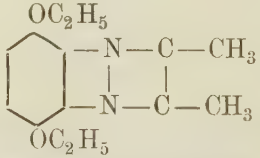
1) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 23. 253.
2) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 21. Heft 13.

Zusammenstellung der Resultate.

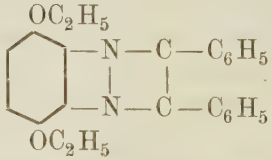
1. Durch Nitrieren des Diaethylhydrochinons entsteht Ortho- und Paradinitrodiaethylhydrochinon.

2. Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure gehen beide Nitrokörper in die entsprechenden Diamine über. Mit Pikrinsäure entstehen aus diesen schwer lösliche Pikrate.

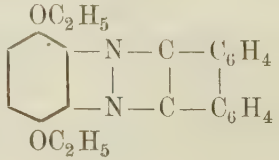
3. Das Orthodiamin reagiert leicht in wässriger Lösung mit Diacetyl unter Chinoxalinbildung.



4. Auch mit Benzil wurde ein analog konstituierter Körper erhalten.

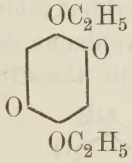


5. Phenanthrenchinon tritt mit dem Orthodiamin unter Bildung eines Azins zusammen.

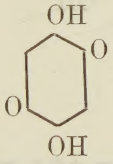


6. Mit Krokonsäure, Glyoxal etc. entstanden analoge Körper, die jedoch nicht näher untersucht wurden. Ebenso konnte ein durch Phosgen in wässriger Lösung entstehender Harnstoff seiner Unlöslichkeit wegen keiner näheren Betrachtung unterzogen werden.

7. Aus dem Paradiamin entsteht bei der Oxydation mit Eisenchlorid unter Abspaltung des Stickstoffs das Diaethyldioxychinon.



8. Durch Kalilauge werden in demselben die Aethylgruppen abgespalten unter Bildung von Dioxychinon.



9. Zinnchlorür und Salzsäure reduzieren das Diaethyldioxychinon zu Diaethyltetraoxybenzol.

10. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert letzteres leicht ein Diacetylderivat.

$$C_6H_2(OC_2H_5)_2(OCH_3.CO)_2$$

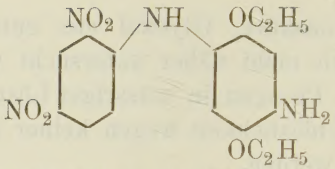
11. Mit Natriumalkoholat und Bromaethyl im geschlossenen Rohr erhitzt, entsteht aus dem Diaethyltetraoxybenzol das Tetraaethyltetraoxybenzol.

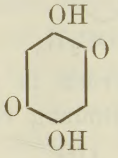
12. Mit Hydroxylamin bildet das Diaethyldioxychinon ein Dioxim.

$$C_6H_2(OC_2H_5)_2(NOH)_2.$$

13. Durch Reduction geht dasselbe leicht in das Paradiamidodiaethylhydrochinon über.

14. Dinitrochlorbenzol reagiert mit Paradiamidodiaethylhydrochinon unter Bildung eines Diphenylaminderivates.



15. Der Dimethyläther des Hydrochinons verhält sich dem Diaethyläther im allgemeinen ganz analog.

Das aus dem Paradiamidoderivat desselben durch Oxydation dargestellte Dimethyldioxychinon erwies sich mit dem durch Methyliren des Dioxychinons dargestellten als identisch. Es ergiebt sich hieraus die Constitution des Dioxychinons.